

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 F 9-40
C 23 F 11-16

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 44 197 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 44 197

⑳

Aktenzeichen: P 23 44 197.6

㉑

Anmeldetag: 1. 9. 73

㉒

Offenlegungstag: 27. 3. 75

㉓

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

⑤④

Bezeichnung:

Funktionelle Organophosphonsäureester als konservierende
Haftvermittler oder Überzüge für Metalle

⑦①

Anmelder:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

⑦②

Erfinder:

Kötzsch, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr.;
Seiler, Claus-Dietrich, Dipl.-Chem. Dr.; 7888 Rheinfelden;
Vahlensieck, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 7867 Wehr

BEST AVAILABLE COPY

DT 23 44 197 A1

Troisdorf, den 29. August 1973
73 082 (2123) Dr.Sk/Ko

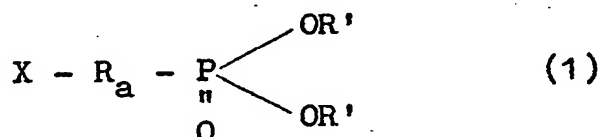
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Troisdorf, Bez. Köln

"Funktionelle Organophosphonsäureester als konservierende Haftvermittler oder Überzüge für Metalle"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von funktionelle Gruppen enthaltenden gegebenenfalls partiell oder vollständig verseiften Organophosphonsäureestern in konservierenden Überzügen für Metalle oder als Haftvermittler zwischen org. Stoffen und Metallen.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Stoffe werden durch die allgemeine Formel



gekennzeichnet.

In dieser Formel kann a 0 oder 1 sein, X steht für einen Epoxidring oder für einen funktionellen Rest aus der Gruppe Halogen, Alkenyl, Carbonsäureester, Amino-, alkylsubstituierter Amino-, Hydroxyl-, Thiol-, substituierter Thioest oder dem Rest eines O, oder S und/oder N enthaltenden heterocyclischen Ringes, R be-

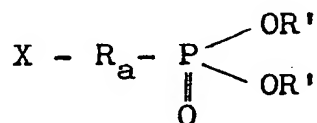
deutet einen, gegebenenfalls verzweigten, bivalenten Alkylenrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls halogensubstituiert und/oder durch Heterogruppen wie z.B. -O-, -S-, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-O-}$ oder -NH- unterbrochen sein kann.

R' steht für, gegebenenfalls verzweigte, Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, die ebenfalls durch Heterogruppen wie -O-, -S-, $\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-O-}$, $\text{-N}\text{<}$ unterbrochen und/oder halogensubstituiert sein können.

Einige definierte Verbindungen der obengenannten allgemeinen Formel waren bisher unbekannt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb auch die in dem Anspruch 5 genannten Organophosphonsäureester.

Die bisher bekannten Organophosphonsäureester hatten bisher, soweit möglich, verschiedene Einsatzgebiete. Einige wurden zum Modifizieren (z.B. Vernetzen oder Weichmachen) von Kunststoffen verwendet, viele Verbindungen besitzen insectizide Wirkungen und besonders die halogenhaltigen Organophosphonsäureester wurden als Flammenschutzmittel eingesetzt. Der ebenfalls unter die allgemeine Formel fallende Glycidylphosphonsäurediäthylester ist als Antibiotikum bekannt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß funktionelle Gruppen enthaltende Organophosphonsäureester der oben definierten allgemeinen Formel



als Korrosionsschutzmittel für Metalle verwendet werden können.

Unter den Begriff Korrosionsschutzmittel soll im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl die Verwendung als konservierender oder schützender Überzug als auch der Einsatz als Haftvermittler zwischen Metalloberflächen und einer schützenden Deckschicht aus synthetischem oder natürlichen polymeren Material, wie z.B. Farben, Lacken oder Firnissen, verstanden werden.

Der Ausdruck partiell oder vollständig verseift bedeutet im folgenden, daß die Verbindungen bei ihrer Anwendung gegebenenfalls freie, durch Hydrolyse entstandene, Phosphonsäuregruppierungen enthalten.

Bei der Verwendung als konservierender oder schützender Überzug wird im allgemeinen so vorgegangen, daß man die Oberfläche des betreffenden Metalles mit den gegebenenfalls partiell oder vollständig verseiften Organophosphonsäureestern behandelt. Man kann die Ester, soweit sie bei Zimmertemperatur flüssig sind, direkt auf die zu schützende Oberfläche aufbringen oder auch, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, einsetzen. Bei der Verwendung als shop-primer wird die Anwendung in einem Lösungsmittel bevorzugt.

Das Aufbringen auf die Metalloberfläche kann durch Tauchen, Sprühen oder Bestreichen vorgenommen werden. Anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung der imprägnierten Oberfläche. In speziellen Fällen kann die Vergütung auch am heißen Metall erfolgen. Oberhalb Raumtemperatur können Temperaturbereiche bis

zu etwa 300°C angewendet werden. Kurzzeitig sind jedoch auch noch höhere Temperaturen möglich. Überraschenderweise zeigen so behandelte Metalle selbst bei längerer Lagerung z.B. in korrosiver Atmosphäre keine Oberflächenkorrosion, was die Eignung der beanspruchten Verbindungen beispielsweise als shop-primer beweist.

Neben der Verwendung als shop.primer eignen sich die beanspruchten Verbindungen aber auch als Schutzüberzüge für Metalle. Dabei wird die Metalloberfläche mit einem, gegebenenfalls gehärteten Film aus einem erfindungsgemäßen gegebenenfalls partiell oder vollständig verseiften Organophosphonsäureester überzogen. Prinzipiell wird dabei in der gleichen Weise wie beim shop-priming vorgegangen. Die Behandlung erfolgt jedoch vorzugsweise mehrmals, wobei nach jeder Behandlung ein Härten bei erhöhter Temperatur (vorzugsweise höher als 100°C) durchgeführt wird.

Überraschenderweise zeigen die auf Metalloberflächen aufgetragenen Überzüge aus den erfindungsgemäßen gegebenenfalls partiell oder vollständig verseiften Organophosphonsäureestern außerdem gute haftvermittelnde Eigenschaften zwischen der metallischen Oberfläche und einer an sich bekannten schützenden Deckschicht aus synthetischem oder natürlichen organischen Material, wie z.B. Anstriche, Lacke, Harze, Kunststoffe oder Gummi. Die Haftung solcher Materialien kann einerseits dadurch verbessert werden, daß diese Materialien auf die mit den gegebenenfalls partiell oder vollständig verseiften Organophosphonsäureestern vorbehandelte Oberfläche aufgebracht wird oder andererseits dadurch,

daß man vor der Kombination des Metallles mit den organischen Materialien die erfindungsgemäßen Verbindungen in diese einarbeitet. Bei beiden Verfahrensweisen bleibt der antikorrosive Schutz für das betreffende Metall nicht nur voll erhalten, sondern er nimmt sogar Langzeitcharakter an.

Diese intensive Haftvermittlung beruht teils auf echter chemischer Bindung des jeweiligen erfindungsgemäß als Haftvermittler eingesetzten Substanz, teils auf nebenvalenter bzw. adhäsiver Bindung, je nachdem der organofunktionelle Rest des Haftvermittlers auf den Chemismus des organischen Stoffes, aus dem der Überzug besteht, abgestimmt ist. Gegebenenfalls sind die beanspruchten Organophosphonsäureester bei ihrer erfindungsgemäßen Anwendung mit Hilfsmitteln zu kombinieren, wie beispielsweise Lösemitteln, Weichmachern, Füllstoffen, Härtern, Farbstoffen etc.

Der unerwartete, hohe praktische Nutzeffekt, der sich daraus ergibt, kommt einer großen Reihe von technischen Anwendungsgebieten zugute, denn die metallische Korrosion ist ein volkswirtschaftlicher Faktor ersten Ranges. So kommt es bei den heute üblichen Verfahren der Kunststoffbeschichtung von Metallen, sei es beispielsweise im Wirbelsinterverfahren oder bei den verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Verbundstoffen aus Metallen und aufgetragenen Kunststoff-Filmen oder Schaumschichten mangels ausreichender Haftfähigkeit der beiden beteiligten Oberflächen häufig zu Ablösungszonen, die neben einer Minderung der physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Verbundwerkstoffes

noch den Nachteil besonderer Anfälligkeit gegen Korrosion der Metallseite zeigen.

Besonders deutlich tritt dieser Nachteil bei Lackschichten und Schutzanstrichen zutage, deren auch jedem Nichtfachmann offenkundige Neigung, beispielsweise zum Unterrosten, beim Gebrauch erheblichen Wartungs- und Instandsetzungsaufwand erfordert.

Andererseits ist die Verbesserung der Haftfähigkeit in der Grenzfläche zwischen Metall und organischem Material für mechanisch besonders stark beanspruchte Systeme von ganz besonderer Bedeutung. Ein Gebiet, auf dem die erfindungsgemäße Anwendung der beanspruchten Organophosphorverbindungen daher einen erheblichen technischen Fortschritt darstellt, ist die Herstellung von Stahlgürtelreifen, deren Qualitätseigenschaften auf diese Weise noch in erheblichem Maße gesteigert werden können, wobei auch der zur Vermeidung eines erhöhten Sicherheitsrisikos erforderliche Ausschluß jeglicher Korrosion an der Stahleinlage gewährleistet wird.

Die Deckschichten, deren Haftung auf Metalle erfindungsgemäß verbessert wird, können aus einer großen Reihe von Materialien bestehen. Als Beispiele für diese Materialien seien folgende genannt, die jedoch auch in modifizierter Form eingesetzt werden können und auf die die haftvermittelnde Wirkung nicht beschränkt werden soll: Reaktionsharze vom Epoxid-, Polyester- oder Phenolharztyp, Harnstoffharze, vulkanisierbare Polybutadienharze, die gegebenenfalls copolymerisiert sind mit Acryl-

oder Vinylverbindungen, z.B. Styrol oder Vinylacetat; weiterhin natürliche oder synthetische Latices aus olefinisch ungesättigten Vorpolymerisaten, oder auch trocknende Öle auf der Basis von ungesättigten Fettsäuren.

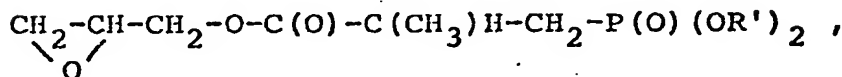
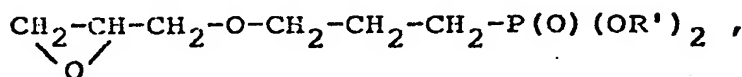
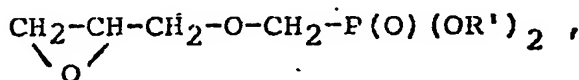
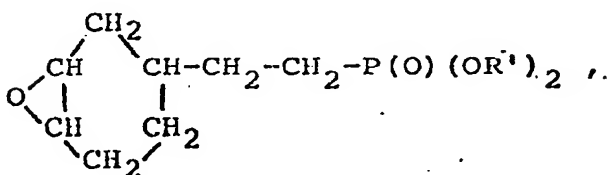
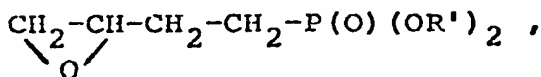
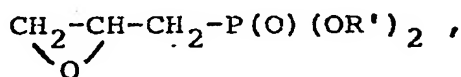
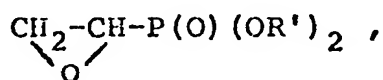
Entsprechend der Natur der aufzubringenden Deckschicht werden die Organophosphonsäureester eingesetzt. Epoxidgruppenhaltige Organophosphonsäureester haben z.B. eine besondere haftvermittelnde Wirkung bei Epoxidharzen, duroplastischen Harzen und trocknenden Ölen; aber auch erfindungsgemäße Verbindungen mit Halogen oder OH- und NH_2 -Gruppen können als Haftvermittler bei Epoxid-, Phenol- und Harnstoffharzen oder bei trocknenden Ölen eingesetzt werden.

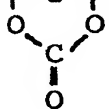
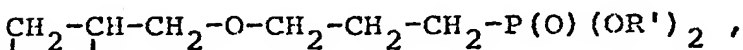
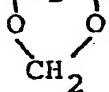
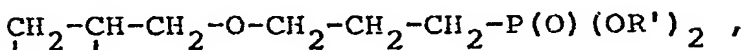
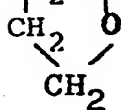
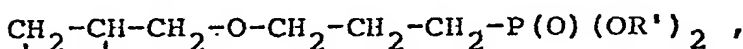
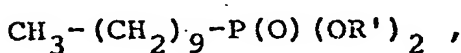
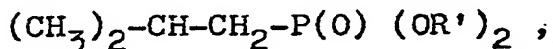
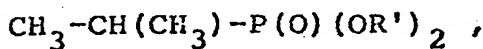
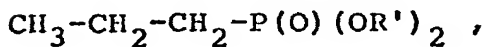
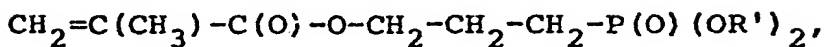
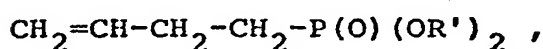
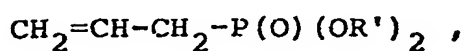
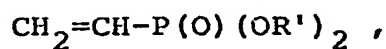
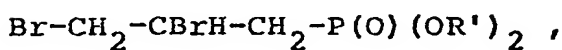
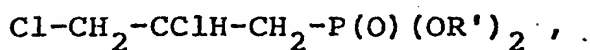
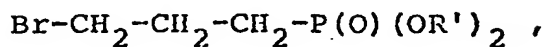
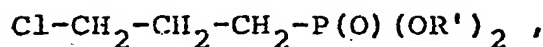
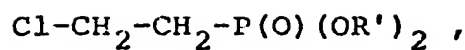
Organophosphonsäureester, die Doppelbindungen enthalten, finden bevorzugt Verwendung als Haftvermittler bei natürlichen oder synthetischen Kautschuksorten, wie den vulkanisierbaren Polybutadienen oder deren Copolymerisaten mit Acryl- und/oder Vinylverbindungen. Dabei kann das Vulkanisieren entweder mit Peroxiden oder thermisch mit Hilfe von an sich bekannten Vulkanisationsbeschleunigern durchgeführt werden. Für den letzteren Teil sind auch schwefelhaltige Organophosphonsäureester sehr gut geeignet, wie z.B. 3-N-Phenylthioureidopropanphosphonsäurediäthylester.

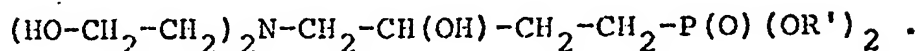
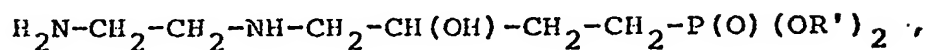
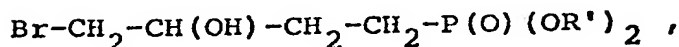
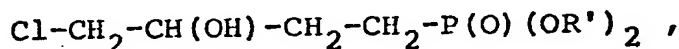
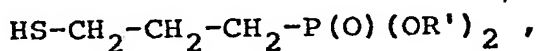
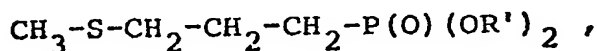
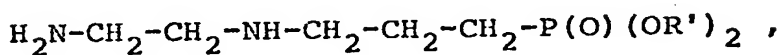
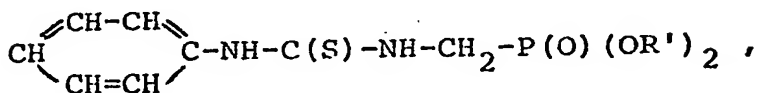
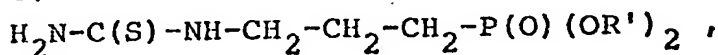
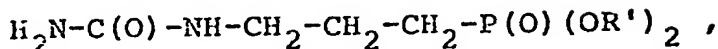
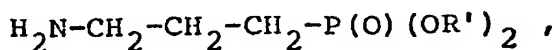
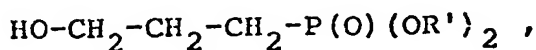
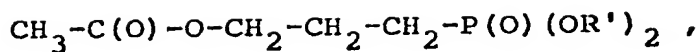
Doppelbindungen enthaltende Organophosphonsäureester können aber auch gut als Haftvermittler zu Polyesterharzen verwendet werden, wobei bevorzugt solche in Betracht kommen, die ungesättigte härtbare und vernetzbare Vorpolymerisate, wie z.B. Systeme aus

Maleinsäurepolykondensaten und Vinylbenzolverbindungen enthalten. Auch die Haftung von trocknenden Ölen auf Metalloberflächen kann durch gegebenenfalls partiell oder vollständig verseifte Organophosphonsäureester, die Doppelbindungen enthalten, wesentlich verbessert werden.

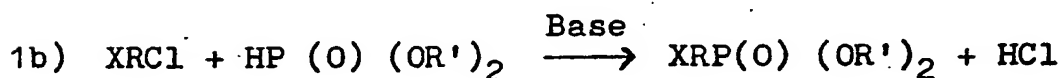
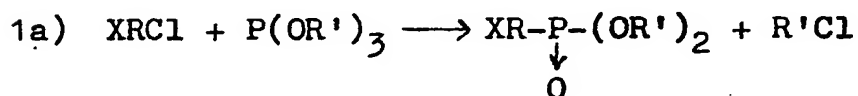
Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß erfindungsgemäß Organophosphonsäureester mit den verschiedensten funktionellen Gruppen eingesetzt werden können. Aus der Fülle der einsetzbaren Verbindungen seien die folgenden formelmäßig beispielhaft genannt:







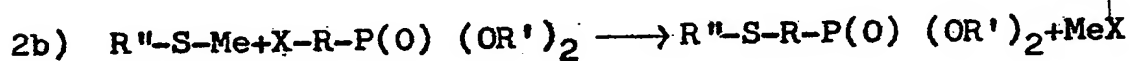
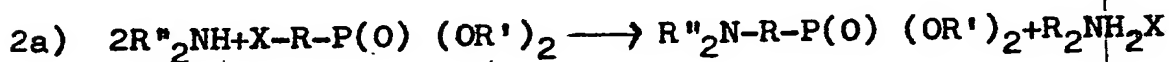
Je nach Art des funktionellen Restes erfolgt die Herstellung dieser Verbindungen beispielsweise nach verschiedenen Varianten der Arbusev-Reaktion entsprechend den folgenden Gleichungen 1a) und 1b):



Die Symbole XR und R' haben hier, wie in den folgenden Gleichungen, die gleiche Bedeutung wie in der zu Beginn des Beschreibungstextes erwähnten Formel (1), wobei X selbstverständlich hier keine Gruppierung darstellt, die die Arbusov-Reaktion stören könnte.

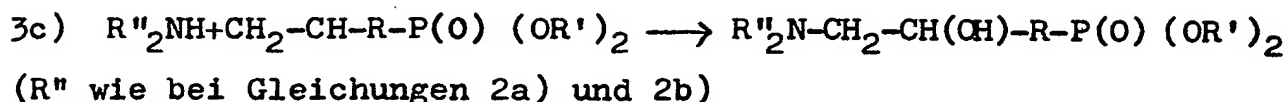
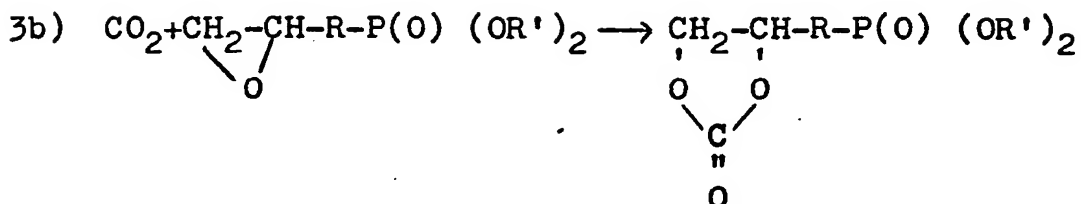
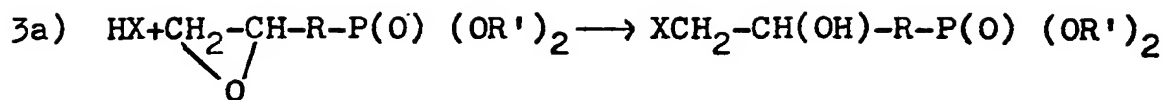
Auf dem Wege der radikalischen Anlagerung geeigneter, olefinisch ungesättigter Verbindungen an Dialkylphosphite in an sich bekannter Weise sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zugänglich, in denen der Rest X aus einer Carbonsäureester-, Amino-, substituierten Amino-, Hydroxyl-, Thiol-, substituierten Thio- oder aus einer O, S und/oder N enthaltenden heterocyclischen Gruppe besteht.

Organophosphonsäureester mit der allgemeinen Formel (1), in denen für X eine gegebenenfalls substituierte Thio- oder Amino- gruppe steht, sind auch durch Halogenaustausch gemäß Reaktionsgleichungen 2a) und 2b) herstellbar.



(Me = Alkalimetall, R'' = H oder Alkyl, Aryl, Cycloalkyl)

Eine weitere Herstellungsmethode ist beispielsweise die Ringöffnungsreaktion von Epoxiden mit Säuren oder Säureanhydriden oder Aminen nach Reaktionsgleichungen 3a), 3b) und 3c).



Aber auch eine Reihe anderer gängiger Methoden aus der organischen Synthese kommen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffe infrage.

Geeignete Metalle für die erfindungsgemäße Anwendung der beanspruchten Stoffe sind in erster Linie Eisen, insbesondere in Form der verschiedenen Stahlsorten, beispielsweise Kohlenstoffstähle, aber auch dessen Legierungstypen, beispielsweise mit Mangan, Nickel, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram u.a.m.

Andere geeignete Metalle sind beispielsweise Kupfer, Zink, Aluminium, Titan, Tantal und deren Legierungen. Die Ausformung der Metalle kann beliebig sein; z.B. können die Metalle in Form von Bändern, Blechen, Drähten, Drahtgeflechten, Profilen, Rohren etc. behandelt werden.

Die folgenden Herstellungs- und Anwendungsbeispiele demonstrieren die Erfindung, ohne ihren Umfang zu begrenzen:

Beispiel 1

Herstellung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester

In einem durch Thermostaten temperierbaren Rührkolben von 500 ml Füllinhalt mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 76 g Diäthylphosphit auf 140°C erwärmt.

Dann wird unter Einhaltung von 140°C innerhalb einer Stunde unter Rühren ein wasserfreies Gemisch, bestehend aus 69 g Diäthylphosphit, 114 g Allylglycidäther und 21,6 g Tertiärbutylper-2-äthylhexoat zugetropft.

Nach Beendigung der Zugabe wird 40 Minuten lang bei 140°C nachgeheizt. Die gaschromatographische Untersuchung des Rohproduktes zeigt einen Gehalt von ca. 89 % 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester. Destillation im Vakuum liefert 227 g Reinprodukt.

Siedepunkt: 131°C (2 Torr)

D_4^{20} : 1,106

n_D^{25} : 1,4478

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_{10}H_{21}O_5P$ (Molekulargewicht 252,3)	47,7 %	8,4 %	12,3 %
gefunden	48,0 %	8,6 %	12,2 %

Epichlorhydrin-Derivat

In einem durch Thermostaten temperierbaren Rührkolben von 500 ml Füllinhalt mit Bodenventil, Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 50,5 g 3-Glycidyloxipropanphosphonsäurediäthylester in 200 ml trans-Dichloräthylen gelöst. Unter Einhaltung von 25°C werden innerhalb von 10 Minuten 30 g konzentrierte Salzsäure eingerührt, wobei leichte Selbsterwärmung auftritt. Es wird 10 Minuten nachgerührt, vom überstehenden Wasser abgetrennt, mit 5 %igem Natriumbicarbonat nachgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel, zuletzt im Vakuum, abdestilliert, wobei die Blasentemperatur 60°C nicht überschreiten soll. Im Rückstand verbleibt 3-(3'-Hydroxi-2'-chlorpropoxi)-propanphosphonsäurediäthylester als schwachgelbes, viskoses Öl.

Elementaranalyse

	C	H	Cl	P
berechnet für $C_{10}H_{22}ClO_5P$ (Molekulargewicht 287,7)	41,8 %	7,7 %	12,3 %	10,8 %
gefunden	42,2 %	7,8 %	12,7 %	10,6 %

In vollkommen analoger Weise wurde das Epibromhydrin-Derivat hergestellt.

Beispiel 2

Herstellung von Glycidylphosphonsäuredimethylester

In einem durch Thermostaten temperierbaren Rührkolben von 500 ml Füllinhalt mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 0,5 g Vanadium-(III)-Acetylacetonat in 120 ml Aceton (vorgereinigt mit KMnO_4) gelöst. Danach werden 75 g (0,5 Mol) Allylphosphonsäuredimethylester eingemischt. Unter intensivem Rühren werden bei 30°C 65 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid innerhalb ca. 20 Minuten zugetropft. Anschließend wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann das Aceton weitgehend abdestilliert, wobei sich das Produkt als schwere Phase entmischt. Die wäßrige Phase wird mit Methylenchlorid nachextrahiert. Durch Vakuumdestillation werden 77 g Glycidylphosphonsäuredimethylester erhalten.

Siedepunkt: 109°C (4 Torr)

D_{40}^{20} : 1,132

n_D^{25} : 1,4421

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ (Molekulargewicht 166,1)	36,1 %	6,6 %	18,7 %
gefunden	36,2 %	6,8 %	18,5 %

Beispiel 3

Herstellung von 3-(2',4'-Dioxacyclopentyl)-methoxypropanphosphonsäurediäthylester

Analog Beispiel 1 wird mit 144 g 4-Allyloxymethyl-1,3-dioxolan anstelle des Allylglycidäthers gearbeitet. Es resultieren 243 g reines Produkt.

Siedepunkt: 138°C (1 Torr)

D_4^{20} : 1,021

n_D^{25} : 1,4483

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_{11}H_{23}O_6P$ (Molekulargewicht 282)	46,8 %	8,2 %	11,0 %
gefunden	47,0 %	8,5 %	10,8 %

Beispiel 4

Herstellung von 3-(3',5'-Dioxacyclohexyloxy)-propanphosphonsäure-diäthylester

Analog Beispiel 1 wird mit 144 g 5-Allyloxy-1,3-dioxan gearbeitet. Es resultieren 236 g Reinprodukt.

Siedepunkt: 135°C (1 Torr)

D_4^{20} : 1,035

n_D^{25} : 1,4481

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_{11}H_{23}O_6P$ (Molekulargewicht 282)	46,8 %	8,2 %	11,0 %

	C	H	P
gefunden	46,9 %	8,5 %	11,0 %

Beispiel 5

Herstellung von Decanphosphonsäurediäthylester

Analog Beispiel 1 wird mit 140 g Decen-(1) und 5,84 g Ditertiärbutylperoxid bei 150°C gearbeitet. Es werden 84 % Ausbeute an Reinprodukt erhalten.

Siedepunkt: 138°C (1 Torr)

D_4^{20} : 0,937

n_D^{20} : 1,4370

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_{14}H_{31}O_3P$ (Molekulargewicht 278)	60,2 %	11,4 %	10,8 %
gefunden	60,4 %	11,2 %	11,1 %

Beispiel 6

Herstellung von Octanphosphonsäurediäthylester

Analog Beispiel 5 wird mit 112 g Octen-(1) gearbeitet. Es werden 82 % Ausbeute an Reinprodukt erhalten.

Siedepunkt: 115°C (0,5 Torr)

D_4^{20} : 0,948

n_D^{20} : 1,4330

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_{12}H_{27}O_3P$ (Molekulargewicht 250)	57,6 %	10,8 %	12,4 %
gefunden	57,9 %	11,1 %	12,1 %

Beispiel 7

Herstellung von Isobutanphosphonsäurediäthylester

In einem 10-l-Rührkolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler (-80°C) und gekühltem Tropftrichter werden 2070 g Diäthylphosphit auf 150°C erwärmt. Dann wird innerhalb ca. 90 Minuten ein Gemisch von 2070 g Diäthylphosphit, 1680 g Isobuten und 44 g Ditertiärbutylperoxid zugetropft. Die dabei auftretende Reaktionswärme wird durch Außenkühlung abgeführt. Anschließend wird ca. 30 Minuten lang bei 150°C nachgeheizt. Vakuumdestillation über eine 12-Boden-Kolonne liefert 81 % Ausbeute an Reinprodukt.

Siedepunkt: 74°C (2 Torr)

D_4^{20} : 0,985

n_D^{20} : 1,4209

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_8H_{19}O_3P$ (Molekulargewicht 194)	49,5 %	9,8 %	16,0 %
gefunden	49,5 %	9,7 %	15,8 %

Beispiel 8

Herstellung von 3-(2',4'-Dioxa-3'-oxocyclopentyl)-methoxypropanphosphonsäurediäthylester

In einem 1-Liter-Schüttelautoklaven werden 252 g, 100 mg Tetraäthylammoniumbromid enthaltender, 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester unter 40 atü CO₂-Druck 3 Stunden lang auf 110 °C erwärmt. Anschließende Vakuumdestillation liefert 283 g Reinprodukt.

Siedepunkt: 144 °C (0,8 Torr)

D.₄²⁰ : 1,098

n_D²⁵ : 1,4489

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für C ₁₁ H ₂₁ O ₇ P (Molekulargewicht 296)	44,6 %	7,1 %	10,5 %
gefunden	44,5 %	7,3 %	10,7 %

Beispiel 9

Herstellung von 3-Aminopropanphosphonsäurediäthylester

In einem durch Thermostaten temperierbaren Rührkolben von 2000 ml Füllinhalt mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 690 g Diäthylphosphit auf 140 °C erwärmt. Dann wird unter Einhaltung von 140 °C innerhalb von 80 Minuten ein Gemisch, bestehend aus 552 g Diäthylphosphit, 466 g wasserfreiem Allylamin und 75 g Tertiärbutylperoctoat zugetropft, wobei die Tem-

peratur geregelt durch die Zutropfgeschwindigkeit bei ca. 144°C gehalten wird. Es tritt kein Rückfluß ein. Nach Beendigung des Zutropfens wird 1 Stunde lang mit der Heizung eine Innentemperatur von 142 bis 153°C gehalten.

Destillation über einen Dünnschichtverdampfer liefert 221 g Vorlauf und 1561 g 3-Aminopropanphosphonsäurediäthylester als schwachgelbes, viskoses Öl, das bei Raumtemperatur zu amorphen Kristallen erstarrt und in seiner Qualität den anwendungstechnischen Anforderungen genügt.

D_4^{20} $1,060$; löslich in Wasser; kristallisiert aus Benzol in zerfließenden Prismen.

Elementaranalyse

	C	H	N	P
berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{P}$ (Molekulargewicht $195,2$)	$43,4\%$	$9,3\%$	$7,2\%$	$15,9\%$
gefunden	$43,2\%$	$9,6\%$	$6,9\%$	$15,7\%$

N-Acetyl-Derivat

$97,5\text{ g}$ 3-Aminopropanphosphonsäurediäthylester werden in 400 ml trockenem Pyridin gelöst, unter Rühren werden 55 g Acetanhydrid zugesetzt. Dann wird der Ansatz 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht und durch Eindampfen in leichtem Vakuum von den Leichtsiedern befreit. Gaschromatographisch reiner N-Acetyl-3-aminopropanphosphonsäurediäthylester wird in 96% Ausbeute gewonnen

durch Kurzweg-Destillation im Vakuum. Er ist ein schwachgelbes, hochviskoses Öl vom Siedepunkt 166 bis 160°C (0,4 Torr).

Elementaranalyse

	C	H	N	P
berechnet für $C_9H_{20}NO_4P$ (Molekulargewicht 237,3)	45,9 %	8,5 %	5,9 %	13,1 %
gefunden	46,0 %	8,7 %	6,0 %	13,0 %

Diese Substanz wurde auch unabhängig aus N-Allylacetamid und Diäthylphosphit analog dem freien Amin synthetisiert.

N'-Phenylthioharnstoff-Derivat

20 g 3-Aminopropanphosphonsäurediäthylester werden mit einer Lösung von 14 g Phenylisothiocyanat in 50 ml trockenem Benzol vermischt, wobei eine leicht exotherme Reaktion stattfindet (Temperaturanstieg von 22°C Starttemperatur auf 28°C durch Selbsterwärmung innerhalb von 6 Minuten) und das Produkt kristallin ausfällt. Nach Umkristallisation aus Benzol-Pentan schmilzt es bei 86 bis 88°C.

Elementaranalyse

	C	H	N	P	S
berechnet für $C_{14}H_{23}N_2O_2PS$ (Molekulargewicht 330,4)	50,8 %	7,0 %	8,5 %	9,4 %	9,7 %
gefunden	51,2 %	7,2 %	8,8 %	9,2 %	9,8 %

509813/1126

Beispiel 10

Herstellung von 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester

Analog Beispiel 9 werden im 4-Liter-Kolben 2070 g Diäthylphosphit vorgelegt und auf 132°C erwärmt. Innerhalb 130 Minuten wird unter Einhaltung von 132 bis 136°C ein Gemisch, bestehend aus 690 g Diäthylphosphit, 580 g wasserfreiem Allylalkohol und 100 g Tertiärbutyloctoat, zugetropft. Es wird 30 Minuten lang bei 130°C nachgeheizt.

Destillation über einen Dünnschichtverdampfer liefert nach Abtrennung des Überschusses an Diäthylphosphit ein zähflüssiges, farbloses Öl, aus dem durch Kurzweg-Destillation 971 g (76 % Ausbeute) an 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester abgetrennt werden als hochviskoses, wasserlösliches Öl.

Siedepunkt: 138°C (0,2 Torr)

D.₄²⁰ : 1,108

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für C ₇ H ₁₇ O ₄ P ¹ (Molekulargewicht 196,2)	42,8 %	8,7 %	15,8 %
gefunden	43,0 %	8,8 %	16,0 %

Bei der Kurzweg-Destillation verbleibt ein schwachgelber, polymerer Rückstand (löslich in Phenol-Tetrachloräthan-Gemisch), der in der Hitze zähflüssig und bei Raumtemperatur zähelastisch ist.

509813/1126

O-Acetyl-Derivat

98 g 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester werden analog Beispiel 9 acetyliert. Es wird in ca. 100 % Ausbeute 3-Acetoxypropanphosphonsäurediäthylester isoliert.

Siedepunkt: 102°C (1 Torr)
 D_{40}^{20} : 1,104
 n_D^{25} : 1,4333
 Viskosität: 6,91 cSt (25°C)

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $C_9H_{19}O_5P$ (Molekulargewicht 238,2)	45,4 %	8,0 %	13,0 %
gefunden	45,3 %	8,4 %	13,2 %

Das Acetat wurde auch unabhängig aus Allylacetat und Diäthylphosphit analog der freien Hydroxiverbindung synthetisiert.

O-Methacryl-Derivat

98 g 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester werden zusammen mit 2 g Hydrochinon in 400 ml trockenem Pyridin gelöst. Unter Rühren und Einhaltung einer Temperatur unter 40°C durch Kühlen und Stickstoff-Überdeckung wird innerhalb 10 Minuten eine Lösung von 52,3 g frisch destilliertem Methacrylsäurechlorid und 1 g Hydrochinon in 100 ml trockenem Pyridin zugetropft. Es wird 20 Minuten lang bei 50°C nachgerührt, dann durch Zugabe von 800 ml trans-Dichloräthylen die Fällung von Pyridinhydrochlorid ver-

509813/1126

vollständig und die Lösung abgesaugt. Es wird eingedampft bei $< 50^{\circ}\text{C}$, zuletzt im Vakuum, und danach das Produkt im Vakuum-Rotationsverdampfer destilliert. Die Reinausbeute beträgt 83 %.

Siedepunkt: 88°C (0,1 Torr)

D_4^{20} : 1,062

Elementaranalyse

	C	H	P
berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$ (Molekulargewicht 264,28)	49,9 %	8,0 %	11,7 %
gefunden	50,3 %	8,2 %	11,8 %

Phenylurethan-Derivat

20 g 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester werden mit einer Lösung von 12 g Phenylisocyanat in 20 ml trockenem Benzol vermischt, wobei sich das Produkt kristallin abscheidet. Nach Umkristallisation aus Benzol-Pentan schmilzt es bei 117 bis 119°C .

Elementaranalyse

	C	H	N	P
berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{P}$ (Molekulargewicht 315,3)	53,3 %	7,0 %	4,5 %	9,9 %
gefunden	53,6 %	7,0 %	4,2 %	9,5 %

Beispiel 11

Polykondensation von 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester und Verwendung als shop-primer

509813/1126

Eine Lösung von 5 g 90 %igem Äthanol in 95 g 3-Hydroxipropanphosphonsäurediäthylester wird auf einem Stahlblech mit leicht rostiger Oberfläche zu einem Film vergossen und bei 220°C im Vakuum-Trockenschrank 2 Stunden lang temperiert. Es bildet sich ein zäher, kratzfester Film, der sich weder mechanisch noch durch Kochen in Wasser oder Pyridin vom Metall abtrennen oder auflösen läßt.

Beispiel 12

Herstellung von 3-Methylthiopropylphosphonsäurediäthylester

Analog Beispiel 1 wird mit 88 g Allylmethylsulfid anstelle des Allylglycidäthers gearbeitet. Es resultieren 177 g reines Produkt.

Siedepunkt: 88°C (5 Torr)

Beispiel 13

Herstellung von Bis-(3-diäthoxyphosphonylpropyl)-disulfid

Analog Beispiel 1, jedoch durch Zutropfen eines Gemisches aus 138 g Diäthylphosphit, 73 g Diallyldisulfid und 21,6 g Tertiärbutylper-2-äthylhexoat. Aufarbeitung des Rohrproduktes durch Eindampfen im Vakuum liefert im Destillationsrückstand 206 g Bis-(3-diäthoxyphosphonylpropyl)-disulfid als gelbes, viskoses Öl.

Beispiel 14

Verwendung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester als shop-primer

60 Feinbleche aus allgemeinem Baustahl nach DIN 1623 (St. 37) der Flächenabmessung 100 x 40 mm und der Stärke 0,7 mm wurden mit absolutem Äthanol entfettet, dann auf 500°C angelassen. Dann wurde auf 220°C abgekühlt und 30 Probebleche mittels Spritzpistole mit einer 50 %igen Lösung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester in 90 %igem Äthanol, die vorher 1 Stunde am Rückfluß erhitzt worden war, allseitig besprüht. Der Auftrag betrug ca. 4 g Wirkstoff pro m². Die restlichen 30 Probebleche wurden zu Vergleichszwecken nur mit absolutem Äthanol besprüht. Alle Bleche wurden danach noch 25 Minuten bei 220°C gehalten, dann abgekühlt. Je 10 Bleche aus Versuch und Kontrolle wurden durch Einschweißen in Polyäthylenfolie konserviert. Je 10 weitere wurden auf einem Bewitterungsgestell der Atmosphäre ausgesetzt bzw. in 3 %iger Kochsalzlösung gelagert.

Beispiel 15

Verwendung von Isobutanphosphonsäurediäthylester als shop-primer

Analog Beispiel 14 wurde bei 300°C eine 80 %ige vorerhitzte Lösung von Isobutanphosphonsäurediäthylester aufgesprüht, dann 10 Minuten lang die Temperatur von 220°C eingehalten. Lagerung und Beurteilung erfolgte analog Beispiel 14.

Auswertungstabelle zu den Beispielen 14 und 15

Vergleich der behandelten und unbehandelten Proben untereinander sowie gegen die konservierten Proben:

Zeitraum	behandelte Proben			unbehandelte Proben		
	bewittert	in NaCl-Lösung gelagert	kon-serviert	bewittert	in NaCl-Lösung gelagert	kon-serviert
4 Tage	blank	blank	blank	schwacher, gleich-mässiger Rostansatz	kleine Rost-flecke	blank
30 Tage	blank	blank	blank	Rost-schicht (geschlos-sen)	grobe Rost-schicht	blank
50 Tage	rostfrei (Oberfl. stumpf)	blank	blank	grobe Rost-schicht	abblätt. Rost-schicht	blank
93 Tage	rostfrei (Oberfl. stumpf)	blank	blank	abblätt. Rost-schicht	abblätt. Rost-schicht	blank

Beispiel 16

Verwendung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester als Lackhaftmittel

120 Feinbleche aus allgemeinem Baustahl nach DIN 1623 (St. 37) der Flächenabmessung 100 x 40 mm und der Stärke 0,7 mm wurden mit absolutem Äthanol entfettet, bei 80°C getrocknet und in Gruppen zu 30 Stück durch dreimaliges Besprühen und zweistündiges Antrocknen bei 130°C folgendermaßen grundiert:

Reihe A

mit einer vorerhitzten 10 %igen Lösung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester in 70 %igem Äthanol

Reihe B

mit einer vorerhitzten 10 %igen Lösung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester in 70 %igem Äthanol, das vorher mit Phosphorsäure auf den pH-Wert 4 eingestellt worden war

Reihe C

mit einer handelsüblichen Lackgrundierung

Reihe D

keine Grundierung als Kontrolle

Alle Testbleche der Reihen A bis D wurden anschließend viermal mit einem handelsüblichen hellgrauen Autolack auf Polyesterbasis durch Besprühen und Härten bei 80°C lackiert.

Von jeder Reihe wurden als Kontrolle zwei Testbleche durch Einschweißen in Polyäthylenfolie konserviert. Von weiteren sieben Testblechen aus jeder Reihe wurde an der unteren Kante die Lackschicht bis auf das blanke Metall abgeschliffen. Die restlichen sieben Testbleche jeder Reihe behielten ihre unverletzte Lackschicht.

Sowohl die vier Testblech-Reihen mit angeschnittener Lackschicht als auch die mit geschlossenen Lackschicht wurden auf einem Bewitterungsgestell der Atmosphäre ausgesetzt bzw. in 3 %iger Kochsalzlösung gelagert.

An den Testblechen mit angeschnittener Lackschicht bildete sich im Laufe der Lagerungszeit eine Unterrostungszone aus, die an der Anschnittstelle beginnend zwischen Lackschicht und Metalloberfläche vordrang. Ihre Ausdehnung war an der Rostfärbung der über ihr liegenden Lackschicht erkennbar. Ihr zeitliches Wachstum ist ein Maß für die Qualität der Haftung vermittelnden und antikorrosiven Wirkung der Grundierungsschicht. In der nachstehenden Auswertungstabelle zum Beispiel 11 wird daher zeitabhängig die von der Anschnittstelle ausgehende Breite der Unterrostungszone in Millimetern gemessen.

Auswertungstabelle zum Beispiel 16

Korrosionsvergleich der Testbleche mit angeschnittener Lackschicht untereinander und gegen die Proben mit geschlossener Lackschicht durch Begutachtung des Korrosionsverlaufes.

Zeit- raum	Breite der Korrosionszone in mm xx) an Testblechen mit angeschnitt. Lackschicht								Kon- trollen x) xxx) Keine merkliche Korrosion
	bewittert				in NaCl-Lösung gel.				
	A	B	C	D	A	B	C	D	
4 Tage	-	-	-	4	1	1	1	6	
30 Tage	1	1	1	5	1	2	2	11	
50 Tage	1	1	2	9	1	2	4	14	
93 Tage	1	2	5	12	1	3	7	18	
120 Tage	2	4	7	22 xxx)	2	6	11	34 xxx)	

x) Testbleche mit geschlossener Lackschicht der Reihen A bis D nach Bewitterung oder Lagerung in NaCl-Lösung

xx) Durchschnitt aus je sieben Proben

xxx) Alle Proben der Reihe D zeigen generell Rostflecke im Lack nach 120 Tagen.

Beispiel 17

Verwendung von 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester als Schutzüberzug

30 Feibleche aus allgemeinem Baustahl nach DIN 1623 (St. 37) der Flächenabmessung 100 x 40 mm und der Stärke 0,7 mm wurden mit absolutem, benzolvergälltem Äthanol entfettet, mit Phosphorsäure entrostet, mit Äthanol nachgereinigt und bei 80°C getrocknet. Anschließend wurden die Bleche je 5 Minuten lang in einer Mischung, bestehend aus 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester und 2 % Triäthanolamin, (Wassergehalt im Triäthanolamin 8 %) untergetaucht und 3 Stunden lang bei 120°C gehärtet. Diese Behandlung wurde an jedem Blech insgesamt viermal durchgeführt.

Die Bleche wurden durch diese Behandlung mit einer glänzenden, kratzfesten Kunststoffschicht überzogen, die dicht geschlossen war und fest haftete.

An 15 Testblechen wurde diese Kunststoffschicht an der unteren Kante bis auf das blanke Metall abgeschliffen. Die restlichen Bleche behielten die unverletzte Kunststoffschicht.

Je 5 Testbleche mit unverletzter bzw. angeschnittener Kunststoffschicht wurden durch Einschweißen in Polyäthylenfolie konserviert, je 5 in 3 %iger Kochsalzlösung gelagert und je 5 der Witterung ausgesetzt. Die Auswertung erfolgte analog Beispiel 11 durch Längenmessung einer gegebenenfalls ausgebildeten Korrosionszone.

An den Testblechen mit geschlossener Kunststoffschicht waren nach 120 Tagen in keinem Falle Korrosionsspuren zu erkennen.

509813/1126

Die Testbleche mit definiert angeschnittener Kunststoffschicht zeigten lediglich eine starke Verrostung der ungeschützten Metallkante, jedoch keine von der Schnittstelle aus zwischen Metall und Kunststoffschicht vordringende Korrosionszone.

Beispiel 18

Werkstoff-Regenerierung mit 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester

Vier stark verrostete, zerfallende Bleche aus allgemeinem Baustahl (Dicke 2 mm) mit durch Rost teilweise zerstörter Struktur wurden 5 Minuten lang in eine Mischung, bestehend aus 3-Glycidyloxypropanphosphonsäurediäthylester und 2 % 3-Aminopropanphosphonsäurediäthylat (Wassergehalt 18 %) getaucht. Es trat sofort vollständige Benetzung ein und die leicht viskose Flüssigkeit füllte alle durch Rost entstandenen Poren und Schichtenbildungen aus. Anschließend wurde 3 Stunden lang bei 120°C gehärtet. Der Tauchungs- und Härtungsvorgang wurde im ganzen viermal durchgeführt. Danach wurden auf einer Teflon-Unterlage grobe Risse und Löcher in den Blechen mit derselben Lösung ausgegossen. Nach dem Härten bei 120°C resultierten widerstandsfähige und bruchfeste Blechtafeln mit Kunststoffüberzug. In Anschnitten wurden keine Hohlräume oder unbenetzte Stellen gefunden.

Beispiel 19 (Vergleichsversuch)

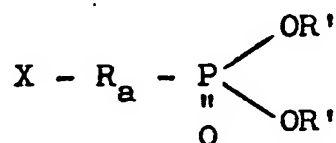
Wiederholung der Versuche analog Beispiel 18 mit einem handelsüblichen Epoxidharz anstelle der erfindungsgemäßen Substanz ergab

509813/1126

Blechtafeln geringerer Stabilität. Bruchstellen zeigten eingeschlossene Hohlräume und größere unbenetzte Flächen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Organophosphonsäuredialkylestern mit funktionellen Gruppen der allgemeinen Formel

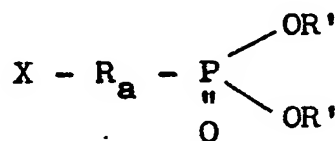


wobei a die Werte 0 oder 1 haben kann, R' für H oder niedere, gegebenenfalls Heterogruppen enthaltende Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen steht, R für einen bivalenten, gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxylgruppen oder Alkylreste substituierten, gradkettigen Alkenylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht, dessen Kette durch -O-, -S-, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ oder NH-Gruppierungen unterbrochen sein kann, X für eine Epoxidgruppe oder für einen Rest aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkenyl, Carbonsäureester, Amino-, alkylsubstituierte Amino-, Hydroxyl-, Thiol-, substituierte Thiogruppe oder für eine O oder S und/oder N enthaltende heterocyclische Gruppe steht, als Korrosionsschutzmittel für Metalle.

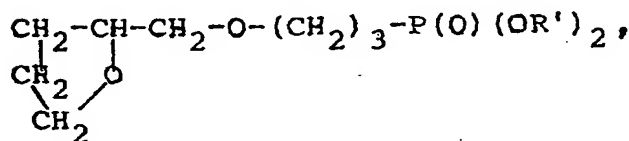
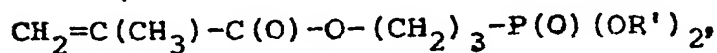
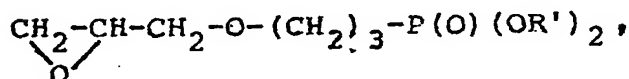
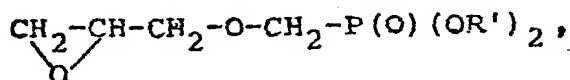
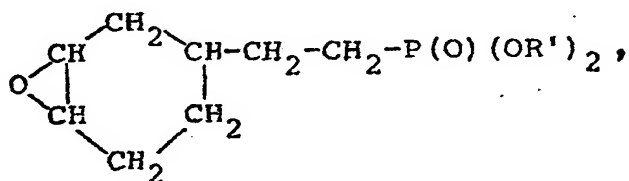
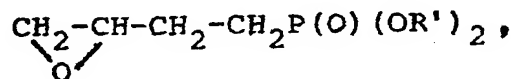
2. Verwendung von Organophosphonsäuredialkylestern gemäß Anspruch 1 als shop-primer für Metalle.
3. Verwendung von Organophosphonsäuredialkylestern gemäß Anspruch 1 als Korrosionsschutzfilm für Metalle.

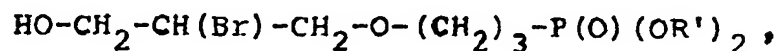
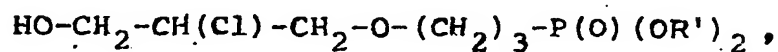
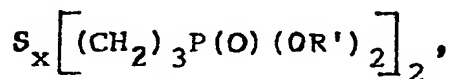
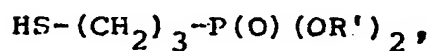
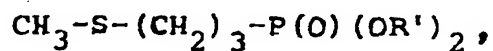
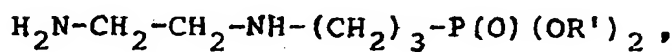
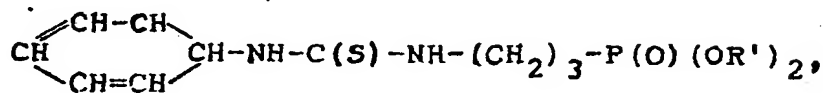
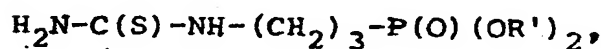
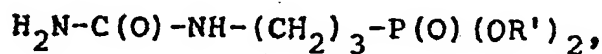
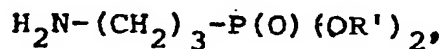
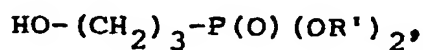
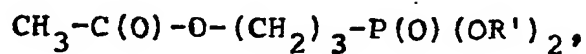
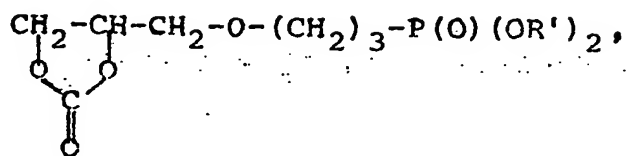
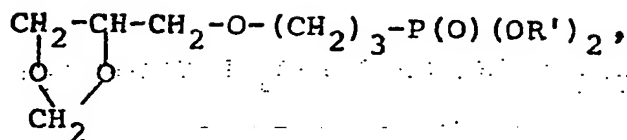
4. Verwendung von Organophosphonsäuredialkylestern gemäß Anspruch 1 als Haftvermittler für Schutzüberzüge auf Metalle.

5. Neue Organophosphonsäuredialkylester der allgemeinen Formel

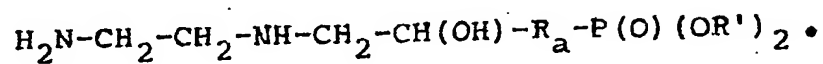
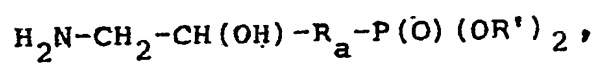
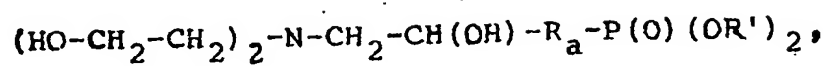


wobei a, R' und R die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben kann, gekennzeichnet durch die Formeln





37



Troisdorf, den 29. August 1973

73 082 (2123) Dr.Sk/Ko

509813/1126

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.